



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 58 974 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
B 01 J 8/04

DE 198 58 974 A 1

⑯ Aktenzeichen: 198 58 974.3  
⑯ Anmeldetag: 19. 12. 1998.  
⑯ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

10053787 2-2-04

⑯ Anmelder:  
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑯ Erfinder:  
Wiesheu, Norbert, Dipl.-Ing., 89312 Günzburg, DE;  
Docter, Andreas, Dipl.-Ing., 89134 Blaustein, DE;  
Strobel, Barbara, 89160 Dornstadt, DE

⑯ Entgegenhaltungen:  
DE 32 33 345 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑯ Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung eines Ausgangsstoffes, insbesondere eines Gasgemisches  
⑯ Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung eines Ausgangsstoffes, insbesondere eines Flüssigkeits- oder Gasgemisches, wobei der Ausgangsstoff zwischen einer Eingangsseite der Vorrichtung und einer Ausgangsseite der Vorrichtung mit einem katalytischen Material in Wirkverbindung bringbar ist, wobei die dem umzusetzenden Ausgangsstoff entgegentretende wirksame Reaktionsoberfläche des katalytischen Materials pro Volumeneinheit von der Eingangsseite zu der Ausgangsseite der Vorrichtung hin stufenweise oder kontinuierlich zunimmt.

DE 198 58 974 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung eines Ausgangsstoffes, insbesondere eines Flüssigkeits- oder Gasgemisches, nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, sowie einen statischen Mischer nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 7.

Monolithische Strukturen aus Keramik oder Metall als Katalysatorträger finden in der katalytischen Behandlung von Gasvolumenströmen bereits seit längerem Verwendung. Diese Monolithen weisen eine Kanalstruktur auf, wobei eine große Anzahl von Kanälen parallel, d. h. insbesondere wabenförmig, angeordnet ist. Die Wabenstrukturen werden beispielsweise im Abgasstrom eines Verbrennungsmotors positioniert. Auf den mit dem katalytischen Material beschichteten Wabenstrukturen laufen dann die zur Abgasreinigung-notwendigen-chemischen-Reaktionen ab. Zur Erzielung eines möglichst großen Umsatzes (angestrebt ist ein Umsatz von 100%) der Abgase muß dem Gasvolumenstrom eine entsprechende Reaktionsoberfläche angeboten werden. Dies wird üblicherweise durch ein entsprechend hohes Reaktionsvolumen oder eine vergrößerte katalytisch aktive Oberfläche (beispielsweise bei bekannten Metallmonolithträgern durch die Erhöhung der Zellfläche) erreicht.

Auch für autotherme Reformierungsprozesse, beispielsweise zur Bereitstellung von Wasserstoff in der Brennstoffzellentechnik, bietet sich die Verwendung monolithischer Kanalstrukturen an. Im Reformierungsreaktor werden zwei Zonen unterschieden: eine exotherme Zone mit partieller Oxidationsreaktion und einer endotherme Zone für eine Reformierungsreaktion. Beide Zonen sind nicht streng hintereinander geschaltet, sondern können sich überlagern. Ausgangsstoff für die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in H<sub>2</sub>-reiches Reformat können flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe sein. Um eine exotherme Reaktion einzuleiten, muß Sauerstoff (zumeist Luft) hinzugefügt werden; weiters wird je nach Bedarf Wasser der Reaktion hinzugefügt, um eine komplettete Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in CO bzw. CO<sub>2</sub> zu erreichen. Ziel einer optimalen Umsetzung der Edukte ist, maximale Mengen von H<sub>2</sub> und CO im Reaktor zu erzeugen. In nachgeschalteten Komponenten (katalytische Shiftstufen) wird das CO mit H<sub>2</sub>O zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgewandelt.

Man beobachtet bei einer derartigen katalytischen Reaktion die folgenden Effekte: Während der exothermen Reaktion kommt es zu einem Anstieg des Betriebsvolumenstroms, und durch die chemische Reaktion zu einem Anstieg des Absolutvolumenstroms. In der endothermen Reaktionszone nimmt der Betriebsvolumenstrom wieder ab.

Als nachteilig bei herkömmlichen Katalysatorstrukturen erweist sich, daß aufgrund des angestrebten vollständigen Umsatzes eine sehr große Lauflänge und damit ein großes Bauvolumen bzw. Katalysatorvolumen zur Verfügung gestellt werden muß. Derartige Reformierreaktoren, welche einen entsprechend großen Bauraum benötigen, sind beispielsweise aus der DE 41 30 718 A1 und der DE 196 45 855 A1 bekannt.

Aus der EP 04 18 122 A1 ist es bekannt, den Querschnitt länglich ausgebildeter katalytischer Reaktoren zu variieren. Die hierdurch zur Verfügung gestellten Reaktoren bauen jedoch sehr groß.

Bei statischen Mischern ist eine prinzipiell ähnliche Problematik feststellbar: Dadurch, daß eine Kanalstruktur über die gesamte Mischerlänge, unabhängig von einem erreichten Durchmischungsgrad, gleichförmig ist, werden sehr große Mischerlängen für eine ausreichende Durchmischung benötigt.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Vorrich-

tungen zur Umsetzung von Ausgangsstoffen, bei welchen bei minimalem Bauvolumen bzw. minimaler Masse eine vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe möglich ist. Ferner werden minimale Druckverluste in dem durch die

5 Vorrrichtungen strömenden Ausgangsstoffstrom angestrebt.  
Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung mit

en Merkmalen des Patentanspruchs 1, sowie einen statischen Mischer mit den Merkmalen des Patentanspruchs 7.

Erfundungsgemäß ist es nun möglich, einen Reaktor bzw.  
10 einen Katalysator zur Verfügung zu stellen, der gegenüber  
herkömmlichen Katalysatoren durch Minimierung der be-  
nötigten Oberfläche des katalytischen Materials sowie der  
Menge des katalytischen Materials eine geringere absolute  
Baugröße als herkömmliche Reaktoren aufweist. Ferner  
15 sind mittels der erfundungsgemäßen Vorrichtung bei der ka-  
talytischen Umsetzung auftretende Druckverluste wirksam  
verringerbar. Ferner ist mittels der erfundungsgemäßen Zu-  
nahme der dem umzusetzenden Stoff entgegengesetzten  
Oberfläche des katalytischen Materials in wirksamer Weise  
20 eine eingangsseitige Begrenzung des Umsatzes möglich.  
Hierdurch kann gewährleistet werden, daß nicht bereits un-  
mittelbar nach Eintreten in den Reaktor eine zu große Um-  
setzung erfolgt, wodurch eine Vermeidung allzu hoher Tem-  
peraturen bzw. Belastungen an der Eingangsseite des Reak-  
tors verhindert wird.

Ferner ist erfundungsgemäß ein statischer Mischer zur Verfügung gestellt, welcher gegenüber herkömmlichen Mischern bei gleicher Durchmischung kleiner baut.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfundungsgemäßen  
Vorrichtung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Zweckmäßigerweise nimmt die Reaktionsoberfläche entsprechend einem Konzentrationsgefälle des abreagierenden Ausgangsstoffes zwischen der Eingangsseite der Vorrichtung und der Ausgangsseite der Vorrichtung zu. Mit dieser Maßnahme kann die Katalysatorwirkung bezüglich der Parameter Umsatz und Druckverlust zur Gewährleistung eines minimalen Bauraums und eines minimalen Katalysatormaterialeinsatzes optimiert werden. Es ist insbesondere möglich, die Oberflächenabstufung derart zu gestalten, daß die Reaktionsoberfläche direkt proportional zur Konzentrationsabnahme des umzusetzenden Ausgangsstoffes über die Länge des Reaktors erhöht wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dient eine eine Kanal- bzw. Zellstruktur aufweisende monolithische Struktur aus Keramik oder Metall als Träger des katalytischen Materials, wobei die Zunahme der Reaktionsoberfläche pro Volumeneinheit durch Verkleinerung der hydraulischen Querschnitte und/oder Verkleinerung der Materialwandstärke der Kanalstruktur zur Schaffung einer erhöhten Zeldichte bewerkstelligt wird. Monolithische Strukturen aus Keramik oder Metall finden in der Katalysatortechnik weite Verwendung und erweisen sich in der Praxis als sehr robust und zuverlässig. Das erfundungsgemäße Prinzip ist auch im Falle von Keramikschäulen bzw. Metallgeweben als Trägermaterial verwendbar.

Zweckmässigerweise weist die erfundungsgemäße Verrichtung wenigstens eine erste Reaktionszone, in der die dem Ausgangsstoff entgegentretende wirksame Reaktionsfläche des katalytischen Materials zur Durchführung einer partiellen Oxidation bei der autothermen Reformierung von Kohlenwasserstoffen relativ klein, und wenigstens eine zweite Zone, in der die dem Ausgangsstoff entgegentretende wirksame Reaktionsfläche pro Volumeneinheit zur Durchführung einer endothermen Reformierung des partiell oxidierten Ausgangsstoffes relativ groß ist, auf. Hiermit ist es möglich, bei einem Brennstoffzellenantrieb eines Kraftfahrzeugs die notwendigen Reaktoren zur Durchführung einer autothermen Reformierung sehr klein auszubilden, wodurch

das Gewicht des Brennstoffzellenantriebs insgesamt verkleinerbar ist. Das erfindungsgemäße Prinzip der Erhöhung der einem umzusetzenden Ausgangsstoff entgegentretenden wirksamen Reaktionsoberfläche eines katalytischen Materials über die Länge des Reaktors ist jedoch nicht auf die autotherme Reformierung von Kohlenwasserstoffen beschränkt. Unter Anwendung des gleichen Prinzips ist es beispielsweise möglich, Reaktoren in der Wassergas-Shiftstufe sowie der CO-Oxidation, welche ebenfalls in der Brennstoffzellentechnik eingesetzt werden, in der beschriebenen Weise zu optimieren. Es ist ebenfalls möglich, einen katalytischen Brenner, welcher zur Verbrennung von aus der Brennstoffzelle austretendem, nicht umgesetztem Wasserstoff dient, erfindungsgemäß auszubilden. Insbesondere bei katalytischen Brennern erweist es sich als besonders vorteilhaft, daß durch Bereitstellung einer relativ geringen Reaktionsoberfläche an seiner Eingangsseite der anfängliche bzw. cingangssctigc Umsatz von Wasserstoff wirksam begrenzt werden kann, wodurch die Gleichmäßigkeit der Reaktion und damit u. a. die Dauerbelastbarkeit des katalytischen Brenners verbessert werden kann.

Zweckmäßigerweise weist die erfindungsgemäße Vorrichtung wenigstens eine Mischzone zur Homogenisierung von Konzentrationsunterschieden des abreagierenden Ausgangsstoffes auf. Mit dieser Maßnahme ist ein besonders flexibler Betrieb der erfindungsgemäßen Vorrichtung möglich, da im Falle einer durchgängigen Kanalstruktur lediglich ein Umsatz entsprechend einer zugeführten Ausgangsstoffrate möglich ist.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung weist diese eine erste eingangsseitige Reaktionszone mit einer Zelldichte von 300 bis 500 cpsi, vorzugsweise 400 cpsi (cells per square inch: Zellen pro Quadratzoll), eine hieran anschließende zweite Reaktionszone mit einer Zelldichte von 500 bis 700 cpsi, vorzugsweise 600 cpsi, und eine dritte, ausgangsseitige Reaktionszone mit einer Zelldichte von 700 bis 900 cpsi, vorzugsweise 800 cpsi auf. Derartige Zelldichten sind standardmäßig verfügbar und in besonders preiswerter Weise einsetzbar.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird nun anhand der beigefügten Zeichnung im einzelnen erläutert. In dieser zeigt

**Fig. 1** eine schematische seitliche Schnittansicht einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung,

**Fig. 2** ein Schaubild zur Darstellung des Umsatzes der Vorrichtung gemäß **Fig. 1** im Vergleich mit einer herkömmlichen, nicht segmentierten Vorrichtung,

**Fig. 3** ein Schaubild zur Darstellung des Umsatzes als Funktion der Reaktorlänge bzw. der bereitgestellten wirksamen Reaktionsoberfläche bei nichtsegmentierten Reaktoren gemäß dem Stand der Technik, und

**Fig. 4** eine schematische seitliche Schnittansicht einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen statischen Mischers.

In **Fig. 3** ist der erzielbare Umsatz des Ausgangsstoffes eines autothermen Reaktors als Funktion der Reaktorlänge für verschiedene Zelldichten angegeben. Man erkennt, daß bei höheren Zelldichten (600 bzw. 800 cpsi) bereits bei einer Reaktorlänge von 0,2 m eine etwa 99%ige Umsetzung des Ausgangsstoffes erreicht ist, bei einer Zelldichte von 400 cpsi ist hingegen eine Länge von etwa 0,3 m notwendig.

Der in **Fig. 1** dargestellte Reaktor ist in drei Reaktionszonen 1, 2, 3 unterteilt. Hierbei ist die Zone 1 cingangssctig angeordnet. Zur autothermen Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen werden in die Zone 1 des Reaktors entsprechende Kohlenwasserstoffe  $C_nH_m$ ,  $H_2O$  und Luft zu-

gegeben. Die Reaktionszonen 1, 2, 3 sind mit von feinen Kanälen durchzogenen Wabenkörpern 10a, 10b, 10c (keramische oder metallische Monolithe) ausgebildet, welche als Trägermaterial für das verwendete katalytische Material, beispielsweise ein geeignetes Edelmetall, dienen.

Unter Bezugnahme auf **Fig. 2** erkennt man, daß in der Zone 1 aufgrund der erfolgenden partiellen exothermen Oxidation, in der z. B. Benzin mit Wasserdampf oder Luft unter Energieabgabe partiell oxidiert wird, ein starker Temperaturanstieg stattfindet.

Die Reaktionszone 1 weist eine Kanal- bzw. Zelldichte von 400 cpsi auf. Durch die exotherme Reaktion in der Zone 1 steigt hier der Betriebsvolumenstrom besonders stark an. Ferner steigt durch die chemische Reaktion der Absolutvolumenstrom an. Durch die relativ geringe Zelldichte bzw. die relativ großen Kanalquerschnitte in der Zone 1 kommt es zu geringen Strömungsverlusten, wobei gleichzeitig, aufgrund der in der Zone 1 sehr hohen Kohlenwasserstoffkonzentration, für die katalytische Reaktion genügend Oberfläche zur Verfügung gestellt ist.

An die Reaktionszone 1 schließt sich eine Mischzone 4 an, in welcher eine Homogenisierung von Konzentrationsunterschieden bewirkt wird. Im Falle eines zylindrisch ausgebildeten Reaktors ist es besonders vorteilhaft, diese 25 Mischzonen als zylinderscheibenförmige Aussparungen innerhalb des Reaktorgehäuses auszubilden.

An die Mischzone 4 schließt sich eine weitere Reaktionszone 2 an, in welcher die Zelldichte gegenüber der ersten Zone 1 auf 600 cpsi erhöht ist. Anhand der **Fig. 2** erkennt 30 man, daß in der Reaktionszone 2 die Reaktionstemperatur T bereits wieder stark abnimmt. In dieser Reaktionszone 2 kommt es verstärkt zu einer endothermen Reformierung, in der die partiell oxidierten Volumenstromanteile des Ausgangsstoffes weiter in ein CO- und H<sub>2</sub>-reiches Gas zerlegt werden. Durch die vergrößerte Reaktionsoberfläche bzw. Erhöhung der Zelldichte ist dem bereits partiell oxidierten Ausgangsstoff eine ausreichende Oberfläche für einen raschen Restumsatz zur Verfügung gestellt. Durch den hier auftretenden geringeren Betriebsvolumenstrom kommt es 40 zu geringeren Strömungsverlusten als in der Reaktionszone 1.

An die Reaktionszone 2 schließt sich wiederum eine Mischzone 6 an, die entsprechend der Mischzone 4 ausgebildet ist. Zur vollständigen Umsetzung des Ausgangsstoffes ist eine dritte Reaktionszone 3 vorgesehen, welche sich ausgangsseitig an die zweite Mischzone 6 anschließt. Die dritte Reaktionszone weist eine Zelldichte von 800 cpsi auf. Hierdurch ist auch für die hier sehr kleine Kohlenwasserstoffkonzentration eine ausreichende Oberfläche zur effektiven Durchführung eines weiteren Umsatzes zur Verfügung gestellt.

Ein Vergleich der Kohlenwasserstoffkonzentration an der Ausgangsseite der erfindungsgemäßen segmentierten Vorrichtung mit derjenigen einer Vorrichtung entsprechender Länge, welche über ihre gesamte Länge eine Zelldichte von 400 cpsi aufweist, ist ebenfalls in **Fig. 2** dargestellt. Die C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>-Konzentration des erfindungsgemäßen Reaktors ist mit durchgezogener, diejenige des Reaktors gemäß dem Stand der Technik mit gestrichelter Linie eingezeichnet. 55 Man erkennt, daß durch die Verwendung der erfindungsgemäßen segmentierten Vorrichtung bei gleicher Baulänge eine wesentlich geringere Kohlenwasserstoffkonzentration erreicht wird. Erst bei wesentlich größeren Reaktorlängen kommt es zu einer Angleichung der erzielbaren Konzentration.

Somit kann insgesamt bei gleichem Umsatz (es sei von einem Umsatz von 99,999% ausgegangen) die absolute Baugröße des Reaktors verringert und gleichzeitig die auftreten-

den Druckverluste minimiert werden. Ferner sind die benötigten Katalysatoroberfläche sowie die benötigte Katalysatormenge minimiert.

Das erfundungsgemäße Prinzip kann analog beispielsweise bei statischen Mischern angewendet werden. Es wird beispielsweise eingangsseitig bzw. anfänglich zur Erzielung hoher Umsätze eine Mischgeometrie vorgeschlagen, die große Kanäle mit kleinen Strömungswinkeln aufweist (wobei hier als Winkel die axiale Strömungsachse bezüglich der Strömungsführung definiert ist). Hierdurch ist eingangsseitig eine geringe Durchmischung bei gleichzeitigem minimalem Druckverlust gewährleistet. Schließen sich hieran gestaffelt Stufen mit kleineren Kanalquerschnitten bzw. erhöhten Strömungswinkeln an, welche dem zu mischenden Stoff eine größere Oberfläche entgegensetzen, kommt es zu einer stärkeren Durchmischung, wobei ein etwas erhöhter Druckverlust in Kauf genommen werden kann.

Ein derartiger statischer Mischer ist in Fig. 4 dargestellt. Hierbei werden die Ausgangsstoffe  $H_2O$ , Luft und  $C_nH_m$  dem Mischer von links zugeführt. Die einzelnen Zonen des statischen Mischers sind, analog zur beschriebenen Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung, mit 1, 2, 3 bezeichnet. Die Kanalquerschnitte der Zone 1 weisen einen Querschnitt auf, der mit A bezeichnet ist, und definieren bezüglich der Strömungs- bzw. Längsachse des Mischers einen Winkel a. Man erkennt, daß die Kanalquerschnitte der zweiten Zone 2 kleinere Kanalquerschnitte B sowie einen größeren Winkel b bezüglich der Strömungsachse aufweisen. In analoger Weise weist die Zone 3 wiederum Kanalquerschnitte C auf, welche kleiner als die Kanalquerschnitte B der zweiten Zone 2 sind. Die Kanäle der Zone 3 bilden bezüglich der Strömungsachse einen Winkel c, welcher größer als der Winkel b ist.

## Patentansprüche

35

1. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung eines Ausgangsstoffes, insbesondere eines Flüssigkeits- oder Gasgemisches, wobei der Ausgangsstoff zwischen einer Eingangsseite der Vorrichtung und einer Ausgangsseite der Vorrichtung mit einem auf einem Trägermaterial (10a, 10b, 10c) aufgebrachten katalytischen Material in Wirkverbindung bringbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die dem umzusetzenden Ausgangsstoff entgegentretende wirksame Reaktionsoberfläche des katalytischen Materials pro Volumeneinheit von der Eingangsseite zu der Ausgangsseite der Vorrichtung hin stufenweise oder kontinuierlich zunimmt.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsoberfläche entsprechend einem Konzentrationsgefälle des abreagierenden Ausgangsstoffes zwischen der Eingangsseite und der Ausgangsseite der Vorrichtung zunimmt.
3. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine eine Zell- bzw. Kanalstruktur aufweisende monolithische Struktur aus Keramik oder Metall als Trägermaterial (10a, 10b, 10c) des katalytischen Materials dient, wobei die Zunahme der Reaktionsoberfläche pro Volumeneinheit durch Verkleinerung der hydraulischen Querschnitte und/oder Verkleinerung der Materialwandstärke der Kanalstruktur zur Schaffung einer erhöhten Zelldichte des katalytischen Materials bewerkstelligt wird.
4. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch wenigstens eine erste Reaktionszone (1), in der die dem Ausgangsstoff entgegentrende wirksame Reaktionsfläche zur Durchführung einer partiellen Oxidation bei der autothermen Refor-

mierung von Kohlenwasserstoffen relativ klein, und wenigstens eine zweite Zone (2, 3), in der zur Durchführung einer endothermen Reformierung zur weiteren Zersetzung des partiell oxidierten Ausgangsstoffes in ein CO- und H<sub>2</sub>-reiches Gas, in der die wirksame Reaktionsfläche pro Volumeneinheit relativ groß ist.

5. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch wenigstens eine Mischzone (4, 6) zur Homogenisierung von Konzentrationsunterschieden des abreagierenden Ausgangsstoffes.

6. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste eingangsseitige Reaktionszone (1) mit einer Zell- bzw. Kanaldichte von 300 bis 500, vorzugsweise 400 cpsi, eine sich hieran anschließende zweite Reaktionszone (2) mit einer Zelldichte von 500 bis 700, vorzugsweise 600 cpsi, und ausgangsseitig eine dritte Reaktionszone (3) mit einer Zelldichte von 700 bis 900, vorzugsweise 800 cpsi, vorgesehen ist.

7. Statischer Mischer zum Mischen eines Ausgangsstoffes, wobei der Ausgangsstoff zwischen einer Eingangsseite und einer Ausgangsseite des Mischers mit einer Mischung bewirkenden Mischkanalanordnung (100a, 100b, 100c) in Wirkverbindung bringbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß über die Länge des Misches die Durchmesser (A, B, C) der Mischkanäle (100a, 100b, 100c) abnehmen und die Strömungswinkel (a, b, c) der Mischkanäle (100a, 100b, 100c) bezüglich der Strömungsführung zunehmen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

**- Leerseite -**

Fig. 1

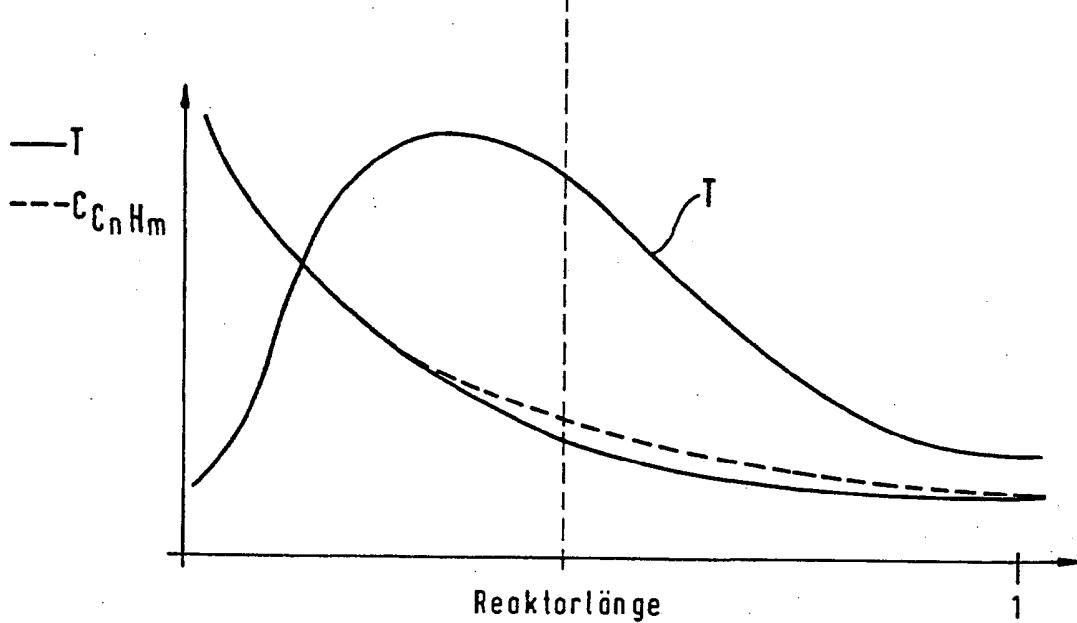
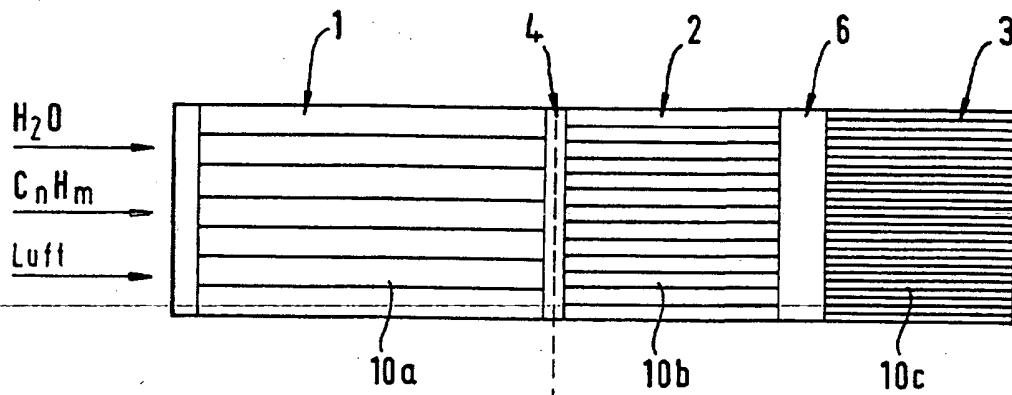
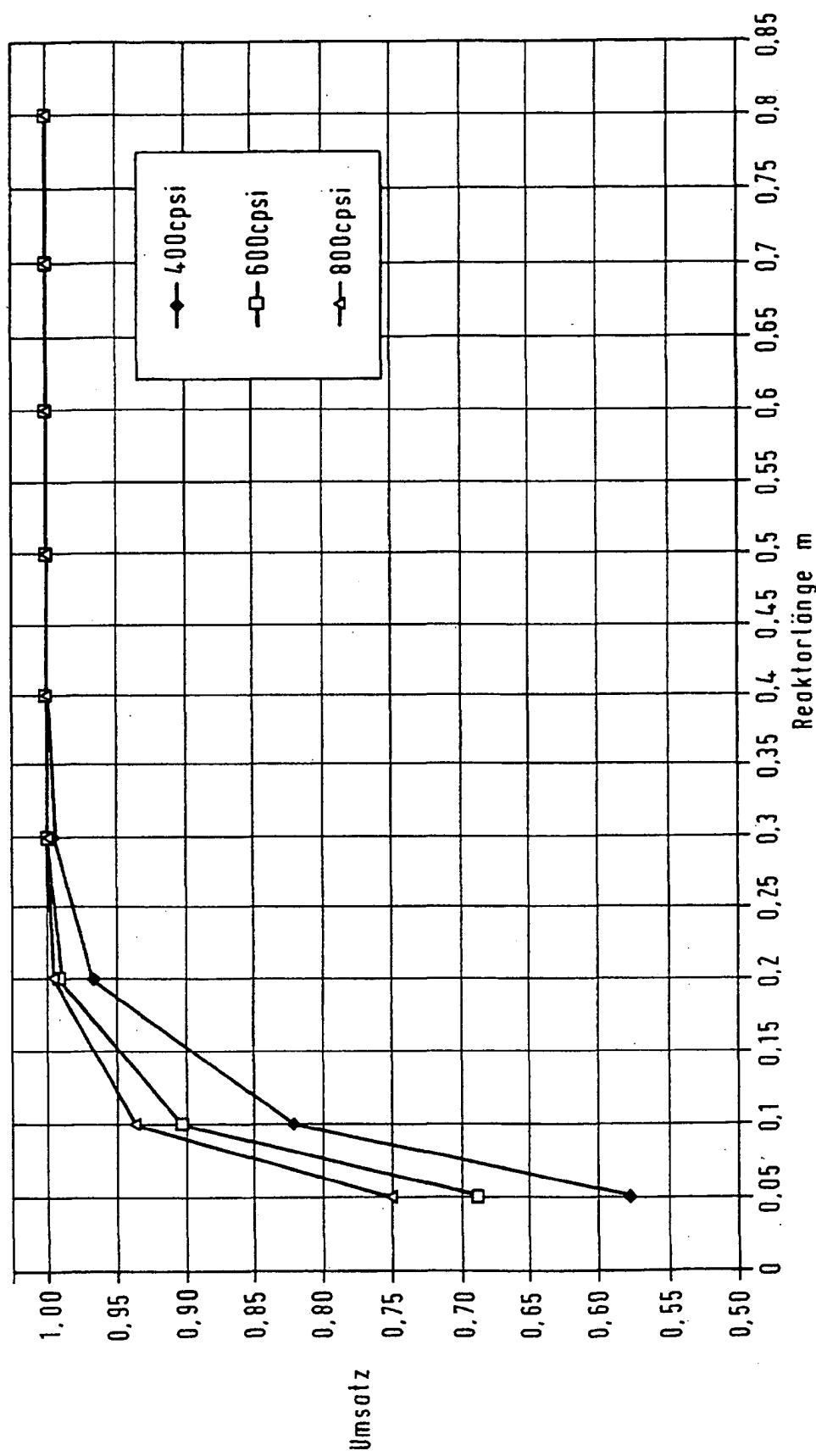


Fig. 2

Fig. 3



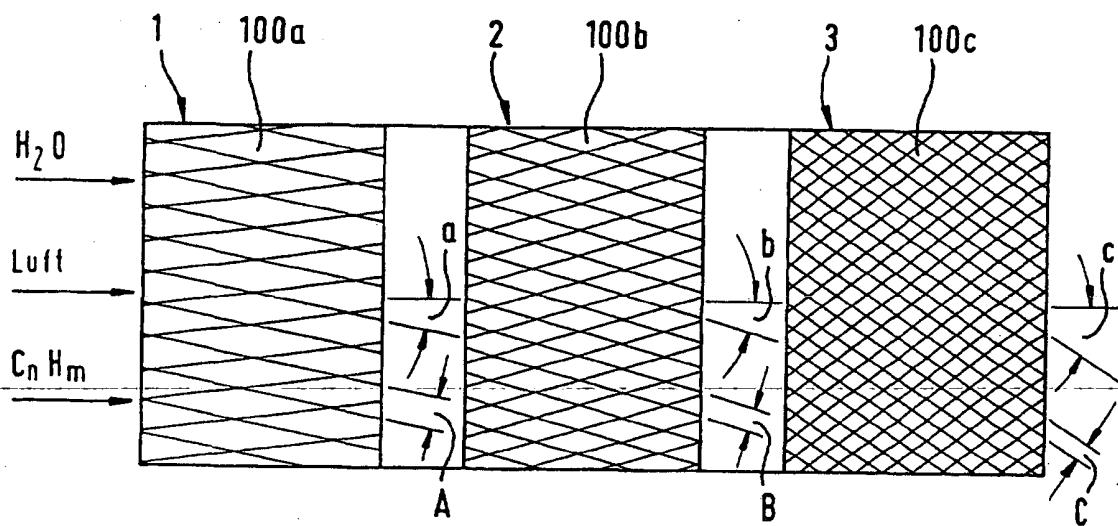


Fig. 4